

51

Int. Cl.:

C 08 g, 31/06

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

39 b5, 31/06

10

11

21

22

43

44

Auslegeschrift 2232419

Aktenzeichen: P 22 32 419.2-44

Anmeldetag: 1. Juli 1972

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 20. September 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von mit Polysiloxanblöcken modifizierten gesättigten Polyestern

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Th. Goldschmidt AG, 4300 Essen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Koerner, Götz, Dr.; Kropac, Vaclav, Dipl.-Chem.; 4300 Essen

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

Γ 2232419

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von mit Polysiloxanblöcken modifizierten gesättigten Polyestern durch Umsetzung von alkyl- und/oder arylsubstituierten Polysiloxanen mit SiOR-Gruppen (R = niedriger Alkylrest) mit OH-Gruppen enthaltenden Polyestern bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels und zweckmäßig unter Verwendung von Katalysatoren, unter Bildung der Blockmischkondensate, wobei ROH abgespalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß man gesättigte Polyester mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 350 und Polysiloxanblöcke, welche 0,25 bis 0,70 Mol SiOR-Gruppen pro 100 g aufweisen, in bezug auf die reaktiven Gruppen in einem Molverhältnis von 1,25 bis 0,8 verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten in bezug auf die reaktiven Gruppen in äquimolaren Mengen verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man reaktive Polysiloxanblöcke verwendet, bei denen das Verhältnis von an Silicium gebundenen Kohlenwasserstoffgruppen zu Siliciumatomen 1,0 bis 1,75 ist.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man 22 bis 50 Gewichtsprozent an reaktivem Polysiloxan (bezogen auf Verfahrensprodukt) verwendet.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von Lösungsmitteln auch unterhalb der Einbrenntemperaturen verdampfende Lösungsmittelgemische verwendet, welche Hydroxylgruppen aufweisende Lösungsmittel enthalten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit Polysiloxanblöcken modifizierten gesättigten Polyestern durch Umsetzung von alkyl- und/oder arylsubstituierten Polysiloxanen mit SiOR-Gruppen (R = niedriger Alkylrest) mit OH-Gruppen enthaltenden Polyestern bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels und zweckmäßig unter Verwendung von Katalysatoren, unter Bildung der Blockmischkondensate, wobei ROH abgespalten wird. Unter den niederen Alkylresten ist der Methylrest bevorzugt.

Es gibt bereits eine umfangreiche Literatur über die Modifizierung von Polyesteralkoholen mit Polysiloxanen, welche in bezug auf die COH-Gruppe reaktive Gruppen aufweisen. Es ist dabei verständlich, daß sehr viele Variationen möglich sein können, sowohl in bezug auf das Molekulargewicht des verwendeten Polyesters, dessen OH-Zahl, wie auch in bezug auf die Zusammensetzung des Polysiloxanes und dessen Gehalt an reaktiven Gruppen, ferner in bezug auf das Mengenverhältnis der beiden Reaktionspartner zueinander.

Als gesättigte Polyester werden im allgemeinen entsprechend dem Stand der Technik die Umsetzungsprodukte von Adipinsäure, Terephthalsäure, Iso-

phthalsäure, Phthalsäure oder deren Ester (z. B. Methyl-ester) bzw. Anhydride mit mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. Äthylenglykol, Dimethylolcyclohexan, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, verwendet.

Als Polysiloxane verwendet man üblicherweise die Hydrolyse- bzw. Alkoholyseprodukte von trifunktionellen Silanen, welche am Siliciumatom Alkyl- oder Arylreste aufweisen und wobei zusätzlich zu den trifunktionellen Silanen auch Anteile an difunktionellen und gegebenenfalls geringe Anteile an monofunktionellen Silanen enthalten sein können. Die Hydrolyse bzw. Alkoholyse erfolgt in an sich bekannter Weise. So kann man z. B. die Silane mit einem Wasser-Alkohol-Gemisch umsetzen. Der Anteil an Wasser in dem Hydrolyse-Alkohol-Gemisch begrenzt den Anteil an SiOR-Gruppen. Eine andere Herstellungsweise besteht darin, daß man die Silane mit einem Gemisch aus tertiären kettenförmigen aliphatischen Alkoholen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen einerseits und primären und/oder sekundären kettenförmigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen umsetzt. Ein solches Verfahren ist z. B. in der Offenlegungsschrift 2 020 224 beschrieben.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, siliconmodifizierte gesättigte Polyester aufzufinden, welche besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweisen, nämlich insbesondere hohe Elastizität und gute Tiefzieheigenschaften.

Aus der Veröffentlichung »ACS Preprints, Div. of Org. Coatings and Plastics Chemistry, 157 Meeting 29, Nr. 1, S. 135 ff. (1969)« geht unter anderem hervor, daß das Verhältnis von Polyester zu Silicon, und zwar insbesondere das Verhältnis COH zu SiOR (S. 138, Tabelle V) > 1,250 sein soll. Das Optimum für z. B. 30% Silicon enthaltende Produkte liegt bei einem Verhältnis von 2,525.

Es ist ferner aus »Fatipec Congress« (7.-13. Juni 1970), S. 171 ff., insbesondere aus der Tabelle I, 2. 175, bekannt, daß das Verhältnis COH zu SiOR etwa = 3 sein soll. Dies ergibt sich aus der OH-Zahl der Tabelle I und der Angabe auf S. 174, daß das Siloxan 15% Methoxygruppen enthalten soll.

Diese üblichen Reaktionsprodukte des Standes der Technik enthalten also einen recht großen Überschuß an reaktionsfähigen COH-Gruppen. Diese COH-Gruppen machen die siliconmodifizierten Polyester zur Härtung mit Aminoplastharzen geeignet. Als Aminoplastharze verwendet man z. B. Melaminformaldehydkondensationsprodukte oder entsprechende Vorprodukte, wie z. B. Hexamethylmelamin. Der Zusatz der Melaminformaldehydkondensationsprodukte verschlechtert aber, wie in dem bereits erwähnten »Preprint« auf S. 143 ausgeführt wird, die Eigenschaften der eingebrannten Lacküberzüge, insbesondere was das Kreiden der Überzüge anbelangt und setzt deren Elastizität herab. Es ist also wünschenswert, auf den Zusatz von derartigen Melaminharzen verzichten zu können.

Aus der Patentschrift 853 353 ist ein Verfahren zur Herstellung permanent homogener synthetischer Kunstharze durch Verbesserung ölmodifizierter, freie OH-Gruppen enthaltender Alkydharze mit einer organischen Siliciumverbindung bekannt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß als Siliciumverbindung ein Organopolysiloxan verwendet wird, das als primär reagierende Gruppe am Silicium gebundene Alkoxyradikale enthält, die mit den freien OH-Gruppen des Harzes reagieren. Zusätzlich wird beansprucht, daß

die Menge der Alkoxyradikale des Organopolysiloxans etwa gleich oder nur um ein geringes niedriger ist als der Betrag an freien OH-Gruppen im Harz. Die so modifizierten Alkydharze härten durch Vernetzung über die Doppelbindungen, die durch das Alkydharz in das Harz eingebracht werden. Es werden lufttrocknende Harze erhalten, die bei Temperaturbelastung sich verfärben.

Weiter ist der Patentschrift 1 134 433 die Verwendung von Reaktionsprodukten aus ungesättigten Hydroxylgruppen aufweisenden, von Resten trocknender Öle freien Polyestern und Organosiloxanen, die Alkoxy- bzw. Aroxyreste in äquimolarem Verhältnis zu den Hydroxylgruppen der ungesättigten Polyester aufweisen, und ungesättigten reaktionsfähigen Monomeren als Isolierstoff der Elektrotechnik zu entnehmen. Die Härtung dieser Produkte geschieht über deren ungesättigte Anteile.

Erfindungsgemäß wird die Herstellung von Einbrennlacken besonderer Eigenschaften angestrebt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß es innerhalb des weiten Variationsbereiches einen verhältnismäßig engen Bereich gibt, innerhalb dem man lacktechnisch besonders günstige Eigenschaften, wie die oben erwähnte Elastizität und Tiefzieheigenschaften, erhält, ohne daß es z. B. notwendig ist, den Lackharzen vor dem Einbrennen Melaminformaldehydharze zuzusetzen.

Beansprucht ist ein Verfahren zur Herstellung von mit Polysiloxanblöcken modifizierten gesättigten Polyestern durch Umsetzung von alkyl- und/oder arylsubstituierten Polysiloxanen mit SiOR-Gruppen ($R =$ niederer Alkylrest) mit OH-Gruppen enthaltenden Polyestern bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels und zweckmäßig unter Verwendung von Katalysatoren, unter Bildung der Blockmischkondensate, wobei ROH abgespalten wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man gesättigte Polyester mit einer Hydroxalzahl von 60 bis 350 und Polysiloxanblöcke, welche 0,25 bis 0,70 Mol SiOR-Gruppen pro 100 g aufweisen, in bezug auf die reaktiven Gruppen in einem Molverhältnis von 1,25 bis 0,8 verwendet.

Aus dem stöchiometrischen Verhältnis der reaktiven Gruppen von etwa 1 geht hervor, daß bei den erfindungsgemäßen siliconmodifizierten gesättigten Polyesterharzen kaum überschüssige COH-Gruppen übrigbleiben, die zur Vernetzung, d. h. Aushärtung, mit z. B. Melaminharzen befähigt wären. Die Härtungsreaktion der erfindungsgemäßen Harze ist also eine Komplettierung bzw. Fortführung der Verknüpfungsreaktion. Es war nicht zu erwarten, daß diese Komplettierung der Verknüpfungsreaktion bei vernünftigen Härtungsbedingungen möglich würde, zumal ja diese Reaktion bei der Herstellung der Harzlösungen leicht auf der Stufe gefreier Harzlösungen festgehalten werden kann.

Vorzugsweise verwendet man die Komponenten in bezug auf die reaktiven Gruppen in äquimolaren Mengen.

Besonders günstige Eigenschaften erhält man, wenn man reaktive Polysiloxanblöcke verwendet, bei denen das Verhältnis von an Silicium gebundenen Kohlenwasserstoffgruppen zu Siliciumatomen 1,0 bis 1,75 ist.

Es ist von Vorteil, solche Anteile an reaktivem Polysiloxan zu verwenden, daß das Verfahrensprodukt 22 bis 50 Gewichtsprozent Polysiloxan enthält.

Die Umsetzung der reaktiven gesättigten Polyester mit den Polysiloxanharzen kann in Gegenwart von

Lösungsmitteln durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Xylol, Gemische aromatischer Lösungsmittel, wie sie im Handel erhältlich sind, insbesondere ein Gemisch von C_{10} - und C_{11} -Alyklbenzolen mit einem Siedebereich von 177 bis 206°C und einem Aromatengehalt von 97 Gewichtsprozent, ferner Cyclohexanon, Methylglykolacetat oder Äthylglykolacetat.

Die Umsetzung der Siloxankomponenten mit den gesättigten Polyestern verläuft vor der eigentlichen Aushärtung bis zu etwa 20 bis 80%, vorzugsweise 30 bis 70% (gemessen am abgespaltenen Alkanol).

Die entstehenden Umsetzungsprodukte sollen dabei zweckmäßig in 50- bis 70prozentiger Lösung vorliegen. Die Umsetzung der Reaktionskomponenten kann dabei ganz oder teilweise in dem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch erfolgen. Die dabei erhaltenen 50- bis 70prozentigen Lösungen an mit Polysiloxan modifizierten gesättigten Polyesterharzen werden dann auf die Metalloberflächen aufgebracht, und bei Temperaturen von 200 bis 350°C je nach Temperatur 1 bis 10 Minuten eingebrannt.

Eine Variation des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß bei Verwendung von Lösungsmitteln auch Lösungsmittelgemische verwendet werden können, welche Hydroxylgruppen aufweisende Lösungsmittel enthalten, wobei das Gemisch jedoch unterhalb der Einbrenntemperaturen verdampft.

Die Hydroxylgruppen aufweisenden Lösungsmittel, welche jedoch unterhalb der Einbrenntemperaturen verdampfen müssen, treten dann teilweise in Konkurrenz zu den OH-Gruppen aufweisenden gesättigten Polyestern und werden bei Einbrenntemperaturen größtenteils durch Umesterungsreaktionen aus dem Verfahrensprodukt entfernt.

Hierdurch erzielt man eine größere Variationsbreite der Einbrenndauer, d. h., die bei zu langer Einwirkung der Einbrenntemperatur sonst zu beobachtende Versprödung der Lacke wird hinausgezögert. Beispiele solcher hydroxylgruppenhaltiger Lösungsmittel sind Methylglykol, Äthylglykol und Butylglykol. Sie werden zweckmäßig bis zu 50%, bezogen auf Lösungsmittelgemisch, verwendet.

Man erhält nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hochwertige Einbrennlacke, welche neben hoher Flexibilität und guten Tiefzieheigenschaften keine oder nur geringe Vergilbungs- oder Abkreidungseigenschaften aufweisen. Dies äußert sich insbesondere in einer ausgezeichneten Bewitterungsbeständigkeit.

Im Gegensatz zum Stand der Technik erfolgt bei den erfindungsgemäß modifizierten gesättigten Polyesterharzen die Aushärtung nicht durch Zusatz von speziellen Kondensationsharzen oder über Doppelbindungen, sondern nur durch Umsatz der COH-Gruppen mit den SiOR-Gruppen. Daraus geht hervor, daß bei den erfindungsgemäß modifizierten gesättigten Polyesterharzen die Härtungsreaktion identisch mit der Verknüpfungsreaktion ist. Es war insofern nicht vorauszu-
sehen, daß die erfindungsgemäßen silicon modifizierten gesättigten Polyesterharze bei üblichen Einbrennbedingungen aushärten würden.

In den folgenden Beispielen wird der Gegenstand vorliegender Erfindung noch näher erläutert. Dabei wird in den Verfahrensvorschriften a bis b die hier nicht beanspruchte Herstellung der reaktiven Polysiloxane beschrieben. In den Beispielen 1 bis 18 wird sowohl die Herstellung der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte wie auch die Herstellung von Vergleichsprodukten gezeigt und in tabellarischer Form den Eigen-

schaften gegenübergestellt. Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, daß Verfahrensprodukte, welche anspruchsgemäß erhalten werden, besonders günstige Eigenschaften aufweisen. In den Beispielen 19 und 20 wird die Herstellung von erfindungsgemäßen Verfahrensprodukten gezeigt, welche eine besonders hohe Temperaturbeständigkeit aufweisen.

In den Beispielen werden folgende Testmethoden verwendet:

1. *t*-Test

Beim *t*-Test (auch bending-test) wird $\frac{1}{32}$ " starkes Metallband, das einseitig mit eingebranntem Lackfilm, der geprüft werden soll, beschichtet ist, um 180° gebogen. Es werden die Biegekanten mit einer Lupe (10fache Vergrößerung) betrachtet. Wenn keine Risse oder andere Veränderungen sichtbar sind, kommt dem Lack die Bewertung 0 *t* zu. Wenn Veränderungen sichtbar sind, wird das Blechband weitergebogen, wobei das Blechstück weiter umwickelt wird. Der Biegeradius ist dann = $\frac{1}{2} t$ usw., bis die Biegestelle unverändert bleibt.

2. Näpfchentest

Beim Näpfchentest wird aus einem mit einem Lackfilm beschichteten und eingebrannten Blech mit einem Gerät nach E r i c h s e n ein quadratisches Näpfchen gezogen und beobachtet, ob der Lack die mechanische Verformung des Bleches auffängt oder zu reißen beginnt bzw. abplatzt.

Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Organopolysiloxanen:

a) Eine Mischung aus 165 Gewichtsteilen (2,23 Mol) *t*-Butanol und 200 Gewichtsteilen (6,25 Mol) Methanol wird innerhalb 1 Stunde unter Rühren bei einer Temperatur von 25 bis 30°C zu 423 Gewichtsteilen (2 Mol) Phenyltrichlorsilan zugetropft. Nach Zugabe der gesamten Alkoholmischung wird weitere 1 Stunde gerührt, und anschließend werden *t*-Butylchlorid und nicht in Reaktion getretenes Methanol abdestilliert. Das erhaltene 100%ige Produkt enthält 14% an Silicium gebundene Methoxygruppen.

b) Eine Mischung aus 50 Gewichtsteilen Wasser und 300 Gewichtsteilen Methanol wird innerhalb 45 Minuten unter Rühren bei einer Temperatur von 22 bis 28°C zu 633 Gewichtsteilen Phenyltrichlorsilan zugetropft. Nach Zugabe der gesamten Wasser-Methanol-Mischung wird 1 Stunde gerührt, und anschließend wird nicht in Reaktion getretenes Methanol abdestilliert. Das erhaltene 100%ige Produkt enthält 16,3% an Silicium gebundene Methoxygruppen.

c) Nach der Vorschrift b) wird ein Produkt aus 633 Gewichtsteilen Phenyltrichlorsilan, 300 Gewichtsteilen Methanol und 40 Gewichtsteilen Wasser hergestellt. Das erhaltene Produkt enthält 20,5% an Silicium gebundene Methoxygruppen.

d) Nach der Vorschrift a) wird ein Produkt aus 317 Gewichtsteilen Phenyltrichlorsilan, 75 Gewichtsteilen Methyltrichlorsilan, 187,5 Gewichtsteilen *t*-Butanol und 200 Gewichtsteilen Methanol hergestellt. Das erhaltene Produkt enthält 10,5% an Silicium gebundene Methoxygruppen.

e) Nach der Vorschrift a) wird ein Produkt aus 211,6 Gewichtsteilen Phenyltrichlorsilan, 149,5 Gewichtsteilen Methyltrichlorsilan, 187,5 Gewichtsteilen *t*-Butanol und 200 Gewichtsteilen Methanol hergestellt.

Das erhaltene Produkt enthält 8,5% an Silicium gebundene Methoxygruppen.

f) Nach der Vorschrift b) wird ein Produkt aus 633 Gewichtsteilen Phenyltrichlorsilan, 258 Gewichtsteilen Dimethyldichlorsilan, 60 Gewichtsteilen Wasser und 420 Gewichtsteilen Methanol hergestellt. Das Produkt enthält 21,5% an Silicium gebundene Methoxygruppen.

g) Nach der Vorschrift b) wird ein Produkt aus 768 Gewichtsteilen Methyltrichlorsilan, 888 Gewichtsteilen Dimethyldichlorsilan, 1224 Gewichtsteilen Phenyltrichlorsilan, 202 Gewichtsteilen Wasser und 1350 Gewichtsteilen Methanol hergestellt. Das Produkt enthält 18,2% an Silicium gebundene Methoxygruppen.

h) Nach der Vorschrift a) wird ein Produkt aus 158 Gewichtsteilen Phenyltrichlorsilan, 97 Gewichtsteilen Octadecyltrichlorsilan, 80 Gewichtsteilen *t*-Butanol und 300 Gewichtsteilen Methanol hergestellt. Das Produkt enthält 15,3% an Silicium gebundene Methoxygruppen.

Beispiel 1

Mischharz mit $\text{COH/SiOR} = 0,70$

300 Gewichtsteile eines OH-gruppenhaltigen Polyesters aus Phthalsäure, Adipinsäure, Dimethylolcyclohexan und Glycerin (1,8 : 0,2 : 1,0 : 0,85 Mol) [OH-Zahl 60], 100 Gewichtsteile der siliciumorganischen Verbindung nach der Vorschrift a) und 0,2 Gewichtsteile Butyltitanat werden in einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 200 Gewichtsteilen eines Gemisches von C_{10} - und C_{11} -Alkylbenzolen mit einem Siedebereich von 177 bis 206°C und einem Aromatengehalt von 97 Gewichtsprozent und 200 Gewichtsteilen Cyclohexanon, bei einer Temperatur von 140 bis 152°C 1 Stunde lang gerührt. Bei der Reaktion entstandenes Methanol und 1 Teil Cyclohexanon werden abdestilliert. Das Produkt wird auf 50% Festkörpergehalt mit Cyclohexanon eingestellt, hat eine Viskosität von 1950 cP und enthält 23,2% Organopolysiloxan (im Festkörper).

Beispiel 2

Mischharz mit $\text{COH/SiOR} = 0,76$

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 300 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 100) und 100 Gewichtsteilen der siliciumorganischen Verbindung nach der Vorschrift f) hergestellt. Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 1120 cP und enthält 22,2% Organopolysiloxan (im Festkörper).

Beispiel 3

Mischharz mit $\text{COH/SiOR} = 0,80$

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 300 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 100) und 100 Gewichtsteilen der siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift c) hergestellt. Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 930 cP und enthält 22,4% Organopolysiloxan (im Festkörper).

Beispiel 4

Mischharz mit $\text{COH/SiOR} = 0,9$

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 300 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 100) und 100 Gewichtsteilen der silicium-

organischen Verbindung der Vorschrift g) hergestellt. Das verwendete Lösungsmittel besteht aus 50% eines Gemisches von C₁₀- und C₁₁-Alkylbenzolen mit einem Siedebereich von 177 bis 206°C und einem Aromatengehalt von 97 Gewichtsprozent, 30% Cyclohexanon und 30% Äthylglykol. Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 550 cP und enthält 22,7% Organopolysiloxan (im Festkörper).

Beispiel 5

Mischharz mit $\text{COH/SiOR} = 1,0$

300 Gewichtsteile eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 100), 100 Gewichtsteile der Siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift b), 200 Gewichtsteile eines Gemisches von C₁₀- und C₁₁-Alkylbenzolen mit einem Siedebereich von 177 bis 206°C und einem Aromatengehalt von 97 Gewichtsprozent, 200 Gewichtsteile Cyclohexanon und 0,2 Gewichtsteile Butyltitanat werden bei Raumtemperatur 10 Minuten lang gerührt. Das entstandene klare Gemisch hat eine Viskosität von 192 cP und enthält 23% Organopolysiloxan (im Festkörper, nach Einbrennen).

Beispiel 6

Mischharz mit $\text{COH/SiOR} = 1,16$

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 300 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen Polyesters (OH-Zahl 60) und 100 Gewichtsteilen der siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift e) hergestellt. Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 2350 cP und enthält 23,8% Organopolysiloxan (im Festkörper).

Beispiel 7

Mischharz mit $\text{COH/SiOR} = 1,18$

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 300 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 100) und 100 Gewichtsteilen der siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift a) hergestellt. Das verwendete Lösungsmittel besteht aus 30% eines Gemisches von C₁₀- und C₁₁-Alkylbenzolen mit einem Siedebereich von 177 bis 206°C und einem Aromatengehalt von 97 Gewichtsprozent, 30% Cyclohexanon und 40% Butylglykol. Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 910 cP und enthält 23,2% Organopolysiloxan (im Festkörper).

Beispiel 8

Mischharz mit $\text{COH/SiOR} = 1,25$

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 300 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 116) und 100 Gewichtsteilen der siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift h) hergestellt. Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 1190 cP und enthält 23,1% Organopolysiloxan (im Festkörper).

Beispiel 9

Mischharz mit $\text{COH/SiOR} = 1,35$

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 300 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 135) und 100 Gewichtsteilen der silicium-

organischen Verbindung der Vorschrift b) hergestellt. Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 540 cP und enthält 23% Organopolysiloxan (im Festkörper).

Beispiel 10

Mischharz mit $\text{COH/SiOR} = 1,51$

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 300 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 151) und 100 Gewichtsteilen der siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift b) hergestellt. Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 570 cP und enthält 23% Organopolysiloxan (im Festkörper).

Beispiel 11

Mischharz mit $\text{COH/SiOR} = 1,57$

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 300 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 100) und 100 Gewichtsteilen der siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift d) hergestellt. Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 625 cP und enthält 23,7% Organopolysiloxan (im Festkörper).

Beispiel 12

Mischharz mit $\text{COH/SiOR} = 2,08$

300 Gewichtsteile eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 208), 100 Gewichtsteile der siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift b), 200 Gewichtsteile eines Gemisches von C₁₀- und C₁₁-Alkylbenzolen mit einem Siedebereich von 177 bis 206°C und einem Aromatengehalt von 97 Gewichtsprozent, 200 Gewichtsteile Cyclohexanon und 0,3 Gewichtsteile Butyltitanat werden 10 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene klare Gemisch hat eine Viskosität von 190 cP.

Beispiel 13

Mischharz mit $\text{COH/SiOR} = 2,59$

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 300 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 259) und 100 Gewichtsteilen der siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift b) hergestellt. Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 485 cP und enthält 23% Organopolysiloxan (im Festkörper).

Beispiel 14

Mischharz mit $\text{COH/SiOR} = 3,50$

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 300 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 350) und 100 Gewichtsteilen der siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift b) hergestellt. Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 660 cP und enthält 23% Organopolysiloxan (im Festkörper).

Beispiel 15

Mischharz mit $\text{COH/SiOR} = 0,91$

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 280 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 116) und 120 Gewichtsteilen der siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift b) hergestellt.

Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 705 cP und enthält 27,8% Organopolysiloxan (im Festkörper).

Beispiel 16

Mischharz mit COH/SiOR = 0,94

265 Gewichtsteile eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 151), 135 Gewichtsteile der siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift b), 200 Gewichtsteile eines Gemisches von C₁₀- und C₁₁-Alkylbenzolen mit einem Siedebereich von 177 bis 206°C und einem Aromatengehalt von 97 Gewichtsprozent, 200 Gewichtsteile Cyclohexanon und 0,3 Gewichtsteile Butyltitanat werden bei Raumtemperatur 10 Minuten lang gerührt. Das entstandene klare Gemisch hat eine Viskosität von 205 cP und enthält 32,7% Organopolysiloxan (im Festkörper, nach Einbrennen).

Beispiel 17

Mischharz mit COH/SiOR = 1,05

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 240 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 208) und 160 Gewichtsteilen der siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift b) hergestellt. Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 690 cP und enthält 37,7% Organopolysiloxan (im Festkörper).

Beispiel 18

Mischharz mit COH/SiOR = 1,03

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 200 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen gesättigten Polyesters (OH-Zahl 350) und 200 Gewichtsteilen der siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift g) hergestellt. Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 470 cP und enthält 47,7% Organopolysiloxan (im Festkörper).

Die Mischharze der Beispiele 1 bis 18 werden dann im Verhältnis von 1:1 (Bindemittel zu Pigment) mit TiO₂-Pigment vermahlen. Mit den erhaltenen Weißlacken beschichtet man Testbleche und brennt die Lacküberzüge bei 320°C 60 bis 120 Sekunden ein. Es ergeben sich Lackfilme einer Schichtdicke von ~25 µ, die auf ihre anwendungstechnischen Eigenschaften untersucht werden. Es wird der *t*-Test durchgeführt und ein quadratisches Näpfchen (nach Erichsen) gezogen. Die Ergebnisse werden der DIN 53 230 entsprechend bewertet (0 = bestmöglicher Wert oder nicht verändert; 5 = geringstmöglicher Wert oder sehr stark verändert).

Einige Kennwerte und Ergebnisse der Prüfungen sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

5	Beispiel	COH/SiOR	% Silicon*)	Kennzahl		
				-Test**)	Napf	insgesamt
	1	0,70	23,2	4	2	6
	2	0,76	22,2	3	4	7
	3	0,8	22,4	1	0	1
	4	0,9	22,7	0	0	0
	5	1,0	23,0	0	0	0
	6	1,16	23,8	1	1	2
	7	1,18	23,2	0	0	0
	8	1,25	23,1	1	2	3
	9	1,35	23	2	3	5
	10	1,51	23	2	5	7
	11	1,57	23,7	5	4	9
	12	2,08	23	2	5	7
	13	2,59	23	3	5	8
	14	3,50	23	3	4	7
	15	0,91	27,8	0	0	0
	16	0,94	32,7	1	1	2
	17	1,05	37,7	2	1	3
	18	1,03	47,7	2	1	3

*) Im Mischharz nach Einbrennen.

**) Kennzahl ...	-Wert					
	0	1/2	1	1 1/2	2	2 1/2
30	0	1	2	3	4	5

Beispiel 19

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 300 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen Polyesters aus Dimethylterephthalat, Äthylenglykol und Trimethylolpropan (1,25:0,75:0,50 Mol) (OH-Zahl 100) und 100 Gewichtsteilen der siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift b) hergestellt. Bei der Reaktion wird ein Lösungsmittelgemisch aus Xylol und Cyclohexanon 1:1 verwendet. Das COH/SiOR-Verhältnis beträgt 1,0. Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 220 cP und enthält 23% Cyanopolysiloxan (im Festkörper).

Beispiel 20

Nach Beispiel 1 wird ein Produkt aus 200 Gewichtsteilen eines OH-gruppenhaltigen Polyesters aus Dimethylterephthalat, Äthylenglykol und Trimethylolpropan (1,28:0,75:0,75 Mol) (OH-Zahl 206) und 200 Gewichtsteilen der siliciumorganischen Verbindung der Vorschrift b) hergestellt. Bei der Reaktion wird ein Lösungsmittelgemisch aus Xylol und Cyclohexanon 1:1 verwendet. Das COH/SiOR-Verhältnis beträgt 1,03. Das 50%ige Produkt hat eine Viskosität von 240 cP und enthält 47,7% Silicon (im Festkörper).